

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10158761 A**

(43) Date of publication of application: **16 . 06 . 98**

(51) Int. Cl

C22C 1/08
C04B 38/00

(21) Application number: **08325739**

(71) Applicant: **TOA STEEL CO LTD**

(22) Date of filing: **05 . 12 . 96**

(72) Inventor: **EGUCHI TOYOAKI**

(54) PRODUCTION OF FOAM HAVING DIRECTIONAL PORE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To inexpensively produce foams of high melting materials (metals and ceramics) having excellent lightness in weight, air permeability and filtration characteristic and directional pores.

SOLUTION: Metals or ceramics are melted in a melting furnace to obtain molten metal. Gases consisting of at least one kind of gases among gaseous H, N and O, are applied to this molten metal and the total pressure 1 to 500atm of the gases is applied thereto to dissolve the gases. Casting molds are preheated to a range of the respective. m.p. of the metals or ceramics $\pm 50^{\circ}\text{C}$. While

the total pressure of the gases applied to the molten metal is maintained, the molten metal is poured into the preheated casting molds. While the total pressure of the gases applied to the molten metal is maintained, the heat extraction from the upper surface and flanks of the casting molds is prevented and the heat is extracted from the lower surface alone to allow the molten metal to solidify. The molten metal is unidirectionally solidified to the foam which extends upward, has the directional pores of a minor diameter of $5\mu\text{m}$ to 10mm and porosity of 50 to 98%. Further, fine particles to constitute the nuclei for foaming are added to the molten metal.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158761

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.⁸

C 2 2 C 1/08

C 0 4 B 38/00

識別記号

3 0 4

F I

C 2 2 C 1/08

C 0 4 B 38/00

B

3 0 4

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平8-325739

(22) 出願日

平成 8 年(1996)12月 5 日

(71) 出願人 000109820

トーア・スチール株式会社

東京都千代田区五番町 6 番地 2

(72) 発明者 江口 豊明

宮城県仙台市泉区鶴が丘 4 - 11 - 28

(74) 代理人 弁理士 潮谷 奈津夫 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 方向性気孔を有する発泡体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 軽量性、通気性および濾過性に優れ、方向性気孔を有する高融点物質（金属およびセラミックス）の発泡体を安価に製造する。

【解決手段】 工程（a）～（e）で製造する。（a）溶解炉内において金属又はセラミックスを溶解し溶湯を得る、（b）溶湯に対してH、N及びOガスの内1種以上のガスのみからなり、当該ガスの全圧力1～500 気圧を加えガスを溶解させる、（c）鋳型を金属又はセラミックスの各融点±50℃の範囲に予熱する、（d）溶湯に加えられたガスの全圧力を保持したまま、上記予熱された鋳型に溶湯を鋳込む、（e）溶湯に加えられたガスの全圧力を保持したまま、鋳型の上面及び側面からの抜熱を防止し、下面からのみ抜熱をし、溶湯を凝固させ、上方に延びた短径5 μm～10mmの方向性気孔を有し、且つ気孔率50～98%の発泡体に一方向凝固させる。更に、溶湯に発泡核となる微細粒子を添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(a)～(e)の工程よりなることを特徴とする方向性気孔を有する発泡体の製造方法。

(a) 溶解炉内において金属またはセラミックスを溶解して溶湯を得る工程、

(b) 次いで、前記溶湯に対して水素、窒素および酸素ガスの内少なくとも1種のガスのみからなり、当該ガスの全圧力を1～500気圧の範囲内で加えることにより、前記溶湯に前記ガスを溶解させる工程、

(c) 鋳型を、前記金属または前記セラミックスのそれぞれの融点－50℃以上、融点＋50℃以下の範囲内の温度に予熱する工程、

(d) 次いで、前記溶湯に加えられた前記ガスの全圧力を保持したまま、前記温度に予熱された前記鋳型に、前記溶湯を鋳込む工程、および、

(e) 前記溶湯に加えられた前記ガスの全圧力を保持したまま、前記鋳型の上面および側面からの抜熱を防止し、前記鋳型の下面からのみ抜熱をし、溶湯を凝固させることにより、上方に長く延びた短径5μm～10mmの方向性気孔を有し、且つ気孔率50～98%の発泡体に一方凝固させる工程。

【請求項2】 請求項1記載の発明の工程に、更に、溶湯に発泡核となる微細粒子を添加する工程を付加することを特徴とする方向性気孔を有する発泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、発泡金属（合金を含む）および発泡セラミックスの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】発泡金属および多孔質セラミックスは、それぞれ、金属中に発泡による無数の気泡を残留させた金属の一種、およびセラミックス中に無数の気孔を形成させたセラミックスの一種であり、いずれも軽量で通気性および濾過機能に優れた材料である。

【0003】このような発泡金属を製造する方法として次の①および②の方法がある。

①電気メッキによる製造方法

この方法では、発泡樹脂としてウレタンフォームを使い、これに導電処理を施すためにカーボンを塗布し、これを電気メッキ槽の中でニッケルメッキを施す。ニッケルメッキ後は600℃でばい焼して、ウレタンフォームを焼却し、更に、900℃の水素気流中で還元する。発泡基材にピッチ系炭素繊維のフェルトを用いる場合は、ピッチ系炭素繊維が導電性であるから導電処理は不要であるが、上記例と同様に順次、フェルトの洗浄、電気メッキ、ばい焼次いで還元工程を経て製造される。

【0004】このようにして得られた発泡金属を、Ni－Cd、Ni－H電池の電極の基板として用いると、Ni(OH)₂の正極活物質や、Cdや水素吸蔵合金等の

(2)

負極活物質を、気孔内に多量に充填することができるため、電池の小型化、高容量化を図ることができる。

【0005】②鋳造法による製造方法

この方法は、アルミニウムのような融点の低い発泡金属の製造で採用されている。即ち、金属溶湯へ空気を吹き込み、カルシウム等を添加して粘度を増加させた後、その融点近傍の温度において発泡剤を添加する。発泡剤としては、ガスを発生する水素化物や、水を含む天然鉱物を用いる。金属溶湯に発泡剤を添加すると直ちにガス気泡が発生するので、攪拌機で素早く溶湯を攪拌して気泡を分散させつつ凝固させる。

【0006】一方、セラミックスの多孔質体を製造する方法としては、

③焼結法による方法がある。この方法は、セラミックスを所定の粒度範囲に調製し、得られたセラミックス粉末を焼結して製造するのが一般的である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記①～③の製造方法には、それぞれ次の問題がある。即ち、①電気メッキによる製造方法は、上述したように多数の工程からなっている。従って、この方法で製造される発泡金属を薄くスライスして作られる発泡金属板は高価なものになってしまうので、発泡金属の普及を妨げる一因になっていた。

【0008】②鋳造法による場合には、発泡剤が比較的低い温度でガスを発生してしまうので、アルミニウムのような融点の低い金属しか製造することができず、ニッケルや鉄などのように1000℃を超える高い融点を有する金属の発泡体製造は、これまで困難であった。また融点の高い金属の発泡体を製造する場合には、発泡剤としてチタン水素化物等のようにガス発生高温の高い物質を用いなければならない。ところがこのような発泡剤は高価であり、製造コストが高くなる。

【0009】③焼結法による発泡セラミックスでは、気孔率が50%程度のものしか製造することができず、軽量性および通気性に問題があった。従って、この発明の目的は、上述した問題を解決し、適切な製造工程により従来よりも安価に製造し、また従来は製造が困難であったり、発泡体が高価なため製造コストの高かった高融点の金属の発泡体を簡易な方法で製造し、より安価に製造する。そして、従来得られなかった、軽量で通気性に優れた高性能な発泡セラミックスを簡便に製造することができる方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述した観点から、全く新しい方法で、気孔の大きさおよび方向性、並びに気孔率を制御することができる発泡金属および発泡セラミックスを簡便に製造する方法を開発すべく鋭意研究を重ね、次の知見を得た。即ち、当該物質を溶解し、得られた溶湯に適切な高圧下でガスを溶解させ、

ガスを溶解させたままの状態で溶湯を撈拌しながら冷却を制御しつつ凝固させることにより、希望する性状の発泡金属および発泡セラミックスを製造することができることを見出した。

【0011】本発明は上記知見に基づきなされたものであって、請求項1記載の発泡体の製造方法は、下記

(a)～(e)の工程よりなることに特徴を有するものである。

(a) 溶解炉内において金属またはセラミックスを溶解して溶湯を得る工程、(b) 次いで、溶湯に対して水素、窒素および酸素ガスの内少なくとも1種のガスのみからなり、当該ガスの全圧力を1～500気圧の範囲内で加えることにより、溶湯にガスを溶解させる工程、

(c) 鋳型を、金属またはセラミックスのそれぞれの融点－50℃以上、融点＋50℃以下の範囲内の温度に予熱する工程、(d) 次いで、溶湯に加えられた全圧力を保持したまま、上記温度に予熱された鋳型に、溶湯を鋳込む工程、および、(e) 溶湯に加えられたガスの全圧力を保持したまま、鋳型の上面および側面からの抜熱を防止し、鋳型の下面からのみ抜熱をし、溶湯を凝固させることにより、上方に長く伸びた短径5μm～10mmの方向性気孔を有し、且つ気孔率50～98%の発泡体に一方向凝固させる工程。

【0012】請求項2記載の発泡体の製造方法は、請求項1に記載の発明に、更に、溶湯に発泡核となる微細粒子を添加する工程を付加することに特徴を有するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】次に、この発明の製造方法を上述した通り限定した理由を説明する。

(イ) 溶湯に対するガスの全圧力＝1～500気圧の範囲内に保持し、且つその圧力を保持したまま、所定の鋳型に鋳造し冷却し凝固させること：まず金属またはセラミックスを所定の方法で溶解し、次いで得られた溶湯に窒素、酸素および水素ガスの内少なくとも1種のガスを含み、その他のガスは実質的に含まないガス雰囲気を作る。このガス雰囲気の全圧力が1～500気圧の範囲内で、当該ガスを溶解させる。ガスの全圧力が1気圧未満ではガスの溶解量が少なく、高い気孔率の発泡体を得ることが困難である。一方、500気圧までの全圧力で所望の気孔率をもつ発泡体を得ることができる。それ以上の圧力を得るためには設備コストが高くなり、不経済である。従って、ガスの全圧力は1～500気圧の範囲内とする。

【0014】図1にFe中の水素の溶解度を、種々の水素圧力の場合について例示する。Feの融点は1539℃程度であり、水素溶解度は固体Feでは水素圧力の大小に依らず小さいが、液体Feになると急激に大きくなる。しかも、液体Fe中の水素溶解度は水素圧力が大きくなるほど大きくなることがわかる。従って、固体Fe

中に多量の水素ガスを残留させるためには、液体状態のFeに加えていた水素圧力をそのまま保持して凝固させるなければならない。

【0015】溶湯中へのガスの溶解度は、ガス－溶湯物質の組み合わせに応じて、温度およびガスの圧力により定まる。そして固体内に残留するガス量は主に上記組み合わせとガス圧力により決まるので、これにより気孔率を調整することができる。

【0016】溶湯種がFeでガス種が水素の場合に限らず、溶湯が金属またはセラミックスでガスが水素、窒素および酸素の場合には上記と同じ傾向の挙動をする。従って、(イ)の条件が必要である。

【0017】(ロ) ガス種を水素、窒素および酸素の内から少なくとも一種を選び、且つ溶湯を撈拌しながら冷却・凝固させること：溶湯に溶解させるガス種は、当該ガスを含有した溶湯（金属溶湯またはセラミックス溶湯）が凝固するときに、共晶反応を起こすことが必要である。溶湯が凝固するときに共晶反応を起こす場合には、当該溶湯物質の固相と当該ガス相とがミクロ的に層状に析出する、所謂共晶組織を形成する。共晶組織を形成する場合には、凝固時、即ち、当該溶湯が純金属等純物質または全率固溶体を形成する多元系合金等多元系物質（以下、「純物質等」という）の場合は融点において、全率固溶体を形成しない多元系合金等多元系物質（以下、「多元系物質等」という）の場合には固液が共存層する液相線温度以下、固相線温度以上の温度域において、溶湯を上方および側面から冷却することなく、下方からのみ冷却することにより気孔が下から上に伸びた一方向凝固体を得ることができる。

【0018】水素、窒素および酸素は、Fe、Ni、Cu、AlおよびMo等の金属やアルミナおよびマグネシアと共晶反応を起こすガスである。図2に、Cu－H系の二元系平衡状態図の模式図を示す。同図において、MはCuを表わす。本発明の方法をCu－H系に適用し、溶湯内の小領域に注目すると、同図中、直線mに沿って溶湯温度をゆっくり下げていき、共晶温度P点になると温度低下が停滞し、球状気泡が固液界面に形成されて凝固の進行につれて上方に長く成長し、凝固が完了し、再度温度が低下していき、Cuの発泡金属が得られる。

【0019】図3に、本発明による溶湯の凝固過程におけるミクロ状態模式図を示す。融点または凝固温度において共晶反応を起こし、且つ一方向凝固をさせるので、液相Lの中に多数の柱状のガス相Gと固相Sとが析出しそれぞれが上方に成長する。ガス相Gの形態は表面張力の影響で円筒状に伸び、周囲が固相で埋めつくされる。

【0020】しかしながら、共晶反応以外の凝固組織を形成するガス種の場合には、凝固時に固相とガス相とがミクロ的に共存せずマクロ的に二相に分離する。従って、凝固体内部に気泡を形成させることが困難である。

【0021】(ハ) 鋳型の温度を、当該金属またはセラ

ミックスのそれぞれの融点 -50°C 以上、融点 $+50^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲内に予熱すること：鋳型としては熱伝導性を確保することができる材質のものを使用し、必要に応じて冷却する。鋳型の温度は溶湯が純物質等の場合には融点 -50°C 未満、多元系物質等の場合には液相線温度 -50°C 未満の温度では、凝固核が鋳型壁で多数発生し、一方向凝固組織が得られない。一方、鋳型の温度がそれぞれ、融点または液相線温度 $+50^{\circ}\text{C}$ 超えの温度では、凝固開始までに時間を要し、生産効率が低下したり鋳型寿命が短くなったりする。従って、鋳型を溶湯の融点または液相線温度 -50°C 以上、融点または液相線温度 $+50^{\circ}\text{C}$ 以下に予熱することが必要である。

【0022】(二) 金属またはセラミックス中に均一に方向性気孔を形成させ、気孔の直径 $=5\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ 、気孔率 $=50\sim 98\%$ であること：気孔の形態が円柱状的に方向性を持つと、軽量構造部材や通気材にとって好都合であり、高強度なシャフトやフィルター担体といった用途に適する。

【0023】溶湯の温度およびガス圧力を、金属-ガス系またはセラミックス-ガス系の種類に合わせて適宜選択することによりガスの溶解量を制御することができる（例えば、図1参照）。従って、発泡金属および発泡セラミックスの気孔の大きさおよび気孔率を制御することができる。気孔径は $5\mu\text{m}$ 未満では、通気性が悪くなり、一方、 10mm より大きくなると材料強度を確保するのが困難になる。従って、気孔径は $5\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ の範囲内とする。溶湯の冷却速度が大きいほど小さい径の気孔が得られ、冷却速度が小さいほど気孔は成長するので大きい径の気孔が生成する。

【0024】また気孔率が 50% 未満では軽量性、通気性に劣り、一方、 98% を超えると材料強度を確保するのが困難である。従って、気孔率は $50\sim 98\%$ の範囲内とする。溶湯内の気泡率が高くなると、溶湯の表面張力により気泡の膜が破裂して、気孔同士が連通したいわゆるオープンセルができる。オープンセルの形成は溶湯の粘度に依存するので、連通しない独立孔を形成させるときは、CaやMg等を添加して増粘してやる。

【0025】(ホ) 鋳型の上面および側面からの抜熱を防止し、鋳型の下面からのみ抜熱をし、溶湯を凝固させること：方向性気孔を形成させるためには、一方向凝固組織を形成させることが必要であることは上述したとおりである。下方から冷却するのは、溶湯（液体）中に生成する結晶核（固体）は溶湯より密度が大きいので沈降する。従って、下方から凝固を進行させないと、気泡を*

(4)

* 均一に上方に延ばすことができない。従って、鋳型の冷却は下方向からに限定しなければならない。なお、冷却は窒素やアルゴン等のガス、または、ミストや水等を鋳型に吹き付けて行なう。

【0026】(ヘ) 溶湯に発泡核となる微細粒子を添加すること：気孔の分布を調整するために、溶湯の融点または液相線温度よりも融点が高い炭火物、窒化物あるいは酸化物等の微細粒子を適宜添加することが望ましい。これらの微細粒子は気孔の発生核となり、気孔の分布を均一にするからである。

【0027】

【実施例】次に、この発明の発泡体の製造方法を、実施例によって更に詳細に説明する。図4に、実施例および比較例の方法を試験するために用いた溶解・鋳造装置の概略縦断面図を示す。装置全体が高压容器1の中に入っている。溶解炉2により各種金属またはセラミックスを溶解する。得られた溶湯4にガス添加管5よりポーラスレンガ6を通して水素、窒素または酸素ガスを適宜吹き込みながら高压容器1内の圧力を所定圧力まで高めて当該ガスを添加する。このようにして所定濃度のガスを溶解させた溶湯4を収容した溶解炉2を傾動し、タンディッシュ7を経由して鋳型8に注入する。注入後は上部からの抜熱を防ぐために断熱レンガ15で鋳型8上部を覆う。鋳型8はヒーター3'により予め適温に加熱しておく。一方、鋳型3の下部に冷却媒体11を吹きつけ、鋳型下部から上方に向かって一方向に冷却すると、凝固金属相またはセラミックス相とガス相が上方に成長する。冷却媒体11によって鋳型8に振動を与えると、凝固核が溶湯面に発生しやすいので、鋳型はしっかりと固定するのが望ましい。高压容器1内のガス圧力は凝固完了まで上記所定圧力に保持し、溶湯の冷却・凝固時に溶湯からガスが抜け出すのを抑制する。

【0028】上記試験装置を用い上記方法により発泡金属および発泡セラミックスを製造した。表1に、本発明の範囲内である実施例No. 1～10および本発明の範囲外である比較例No. 1～2の各発泡体の製造条件、および得られた発泡体の性状（気孔形態、気孔径および気孔率）を示す。なお、各溶湯の融点（または液相線） $+50^{\circ}\text{C}$ から融点（または液相線） -250°C までの温度区間を、 $0.01\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ の平均冷却速度で冷却した。

【0029】

【表1】

| | No. | 溶湯種類 | 添加ガス | ガス添加温度 (°C) | ガス圧力 (atm) | 添加微粒子 | 铸型温度 (°C) | 冷却媒体 | 気孔形態 | 気孔径 | 気孔率(%) |
|-----|-----|--------------------------------|-------|-------------|------------|--------------------------------|-----------|------|------|--------|--------|
| 実施例 | 1 | Ni | H | 1800 | 50 | — | 1400 | ミスト | 柱状 | 0.5 mm | 90 |
| | 2 | Ni | H | 1550 | 1.1 | — | 1420 | 空気 | 〃 | 8 mm | 50 |
| | 3 | Ni | H | 1500 | 460 | TiC | 1450 | 水 | 〃 | 7 μm | 98 |
| | 4 | Ag | O | 1100 | 10 | — | 960 | 窒素ガス | 〃 | 70 μm | 65 |
| | 5 | Al | H | 700 | 150 | — | 640 | 空気 | 〃 | 1 mm | 85 |
| | 6 | Fe-10%Mn | N | 1650 | 250 | — | 1450 | 窒素ガス | 〃 | 0.5mm | 95 |
| | 7 | Cu | H | 1100 | 20 | Al ₂ O ₃ | 1060 | ミスト | 〃 | 30 μm | 75 |
| | 8 | ステンレス 鋼 | N + H | 1600 | 100 | TiN | 1500 | 窒素ガス | 〃 | 1.2mm | 80 |
| | 9 | Al ₂ O ₃ | H | 2200 | 150 | — | 2000 | 窒素ガス | 〃 | 0.7mm | 65 |
| | 10 | HgO | H | 2900 | 200 | — | 2800 | 窒素ガス | 〃 | 0.3mm | 75 |
| 比較例 | 1 | Fe | H | 1600 | 25 | — | 1400 | 水 | 粒状混入 | 30 μm | 70 |
| | 2 | Ni | H | 1550 | 0.8 | — | 1430 | 空気 | 柱状 | 0.2mm | 45 |

【0030】実施例No. 1においては、1800°CのNi溶湯に50気圧で水素を添加し、これを1400°Cに均一に予熱した铸型に铸込んだ。铸込み後铸型上部を断熱カバーで覆い、铸型の底面に水を微細な粒子としたミストを吹付けて一方向から冷却し完全凝固させた。これによって直径（短径）0.5mmの柱状に成長した気泡を有し、気孔率90%の発泡ニッケルを得ることができた。この発泡ニッケルの気孔の形態および分布状態の模式図を図5に示す。この発泡ニッケルを厚さ0.8mmの板にスライス切断してNi-H電池の正極に使用した。これは従来品より安価であり、且つ気孔が表裏に貫通しているためNi(OH)₂の充填もスムーズであり、電圧低下の小さい優れた電極性能を示した。

【0031】実施例No. 2～10においては、冷却媒体を一部変更し、実施例No. 1に準じた方法で発泡体を製造した。但し、実施例No. 3、7および8では、溶湯にそれぞれTiC、Al₂O₃およびTiNの微粒子を添加した。また、溶湯の種類および添加ガスの種類を一部変更した。その他の製造条件は表1に示した通りである。いずれも柱状の気孔を有し、所望の性状の発泡体を得ることができた。

【0032】これに対して比較例No. 1では、铸型温度が溶湯金属、鉄の融点-50°Cより低かったため、铸型壁から結晶粒が成長し、発泡鉄の一部に粒状の気孔が混入して形成された。

【0033】比較例2では、水素ガス添加圧力が低く本*50

* 発明の範囲外であったため、発泡ニッケルの気孔率が50%未満であった。

【0034】

【発明の効果】以上述べたように、この発明によれば、従来製造が困難であったり、コストが高かったりした高融点の金属の発泡体、軽量性および通気性において十分満足することができなかったセラミックスの発泡体、並びに、多種類の金属、合金およびセラミックスの発泡体であって方向性気孔を有するものを、高圧下における溶解、铸造および凝固という簡単な工程により簡便に製造する方法を提供することができ、工業上有用な効果がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

【図1】種々の水素圧力の場合の、Feの温度と水素の溶解度との関係を示すグラフである。

【図2】Cu-H系の二元系平衡状態図の模式図である。

【図3】本発明による溶湯の凝固過程における内部のミクロ的モード図である。

【図4】実施例および比較例の方法を試験するために用いた溶解・铸造装置の概略縦断面図である。

【図5】本発明の方法により得られた発泡ニッケルの気孔の形態および分布状態を模式的に示す一部断面切欠き図である。

【符号の説明】

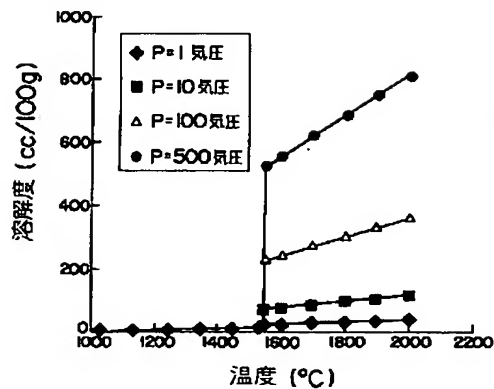
1 高压容器

- 2 溶解炉
- 3、3' ヒーター
- 4、4'、4'' 溶湯
- 5 ガス添加管
- 6 ポーラスレンガ
- 7 タンディッシュ
- 8 鑄型
- 9 一方向凝固金属
- 10 気孔
- 11 冷却媒体

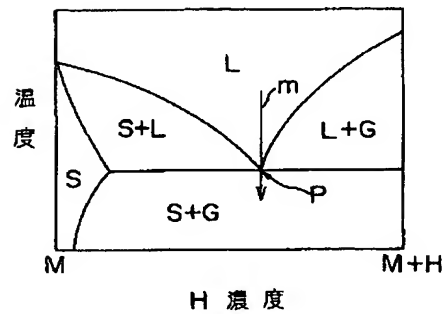
- * 12 冷却媒体供給管
- 13 冷却媒体排出管
- 14 ガス排気管
- 15 断熱レンガ
- 16 柱状気孔
- 17 ニッケル金属
- L 液体
- S 固体
- G 気体

* 10

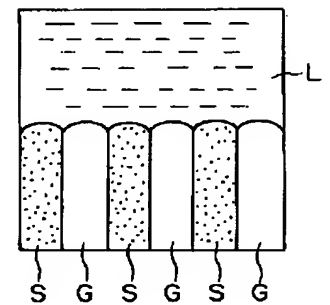
【図1】



【図2】



【図3】



【図5】

【図4】

